

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

---

[Translation from German]

[Offenlegungsschrift 25 28 695]

Title:        Mixtures of polymers and unsaponifiable chlorinated  
                 aromatic hydrocarbons

51

Int. Cl. 2:

C 08 K 5/03

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behörden

DT 25 28 695 A 1

11

# Offenlegungsschrift 25 28 695

21

Aktenzeichen:

P 25 28 695.7

22

Anmeldetag:

27. 6. 75

43

Offenlegungstag:

13. 1. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Mischungen aus Polymeren und unverseifbaren chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Müller, Wilhelm, Dr., 5072 Nittum; Klinkmann, Kurt, 4019 Hitdorf;  
Blank, Heinz, Dr., 5074 Odenthal; Hoehne, Klaus, Dr.;  
Hohmann, Gerhard, Dr.; 5090 Leverkusen; Dollhausen, Manfred, Dr.,  
5074 Odenthal

DT 25 28 695 A 1

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

509 Leverkusen, Bayerwerk  
E/Schä 25 JUNI 1975

## Mischungen aus Polymeren und unverseifbaren chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen

Um gesundheitlichen Schäden vorzubeugen, sind die bisher im Handel erhältlichen chlorierten Polyphenylprodukte von Herstellern in USA und BRD für die Verwendung in bestimmten Anwendungsgebieten zurückgezogen worden. Die erwähnten Produkte sind seit über 40 Jahren im Einsatz gewesen, ohne daß zunächst eine Gefährdung der Umwelt festgestellt werden konnte. Dank der zunehmenden Verfeinerung und Weiterentwicklung der physikalischen Untersuchungsmethodik gilt es heutzutage als sicher, daß zumindest ein Teil der chlorierten Polyphenylprodukte vom lebenden Organismus weder im wesentlichen Ausmaß abgebaut noch ausgeschieden werden. Diese Speicherung macht sich besonders in den Endgliedern von Nahrungsmittelketten bemerkbar und wird als solche schon als potentielle Gefahr angesehen. Zusätzlich sind unter anderem auch pathologische Veränderungen der Leber und Einwirkungen auf den Enzymhaushalt der Organismen festgestellt worden.

Durch die Zurücknahme der Handelsprodukte sind den Industriezweigen, die die chlorierten Polyphenylverbindungen unter anderem in Polymere eingesetzt haben, Rohstoffe verlorengegangen, die wegen ihrer besonderen Eigenschaften durch bisher bekannte Chemikalien nicht ersetzt werden können. Die chlorierten Polyphenylverbindungen zeichnen sich nämlich durch eine Reihe hervorragender Eigenschaften aus, so daß sie in der Kunststoff- und in der

Le A 16 524

609882/0958

d.

Lackherstellung wie auch in der Klebstoffherstellung als Weichmacher und Zusatzharze große Verbreitung gefunden haben. Weiterhin sind sie vielfach auch als Wärmeübertragungsmittel, als Hydraulikflüssigkeit, als Schmier- und Schneidöle und als Elektroisoleröl in Transformatoren und Kondensatoren eingesetzt worden. Die chlorierten Polyphenylprodukte sind mit vielen Harzen, Polymerisaten und anderen Produkten verträglich und daher kombinierbar; sie sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Ester, Ketone, Aromaten, Aliphaten und Chlorkohlenwasserstoffen, teilweise auch in Alkohol löslich; sie werden durch chemische und physikalische Angriffe nicht verändert, sie sind flammwidrig, temperaturstabil bis etwa 300°C, farblos, in jeder Viskositätsstufe einstellbar, die flüssigen und öligen Produkte kristallisieren nicht und sie sind nach DIN 53401, 55934 und 55935 nicht verseifbar.

Die oft als Ersatz angebotenen Chlorparaffine zeigen zwar einen Teil der vorgenannten Eigenschaften, sie weisen jedoch unter anderem nicht die gleiche Stabilität gegen Verseifung und Temperaturen auf.

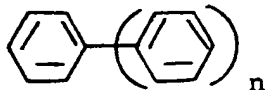
Aufgabe der Erfindung ist es, Verbindungen bereitzustellen, die nach DIN 53401 unverseifbar sind und die möglichst die Eigenschaftskombinationen der chlorierten Polyphenyle vollständig zeigen, ohne jedoch eine hohe Persistenz in ökologischer Hinsicht aufzuweisen.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß festgestellt werden konnte, daß bestimmte chlorierte Phenyl-Verbindungen im Stoffwechselprozeß abgebaut werden. Zur Erreichung der Abbaubarkeit wird den chlorierten Polyphenylen neben den Chlorsubstituenten noch weitere Substituenten, nämlich Alkyl- und/oder Alkoxy-Gruppen zugefügt. Die Abbaubarkeit beeinträchtigt die Stabilität gegen Verseifung und höhere Temperaturen nicht.

-3-

Gegenstand der Erfindung sind somit Mischungen bestehend aus Polymeren und chlorierten Phenyl-Verbindungen, die zusätzlich Alkyl- und/oder Alkoxy-Gruppen enthalten, welche 1 bis 8 C-Atome aufweisen.

Als chlorierte Phenyl-Verbindungen, die zusätzlich noch Alkyl- und/oder Alkoxy-Gruppen enthalten kommen Verbindungen des Grundkörpers



in Betracht, in dem n die Werte 0 bis 4 annehmen kann.

Die Anzahl der Chloratome, die sich am Grundkörper befindet, beträgt 1 bis 12, bevorzugt 4 bis 6.

Die Anzahl der Alkyl- und/oder Alkoxygruppen am Grundkörper beträgt 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2.

Als bevorzugt werden folgende aromatische Grundkörper angesehen:

- 1) Mischungen von chlorhaltigen Benzolderivaten.
- 2) Mischungen von chlorhaltigen Polyphenyl-Verbindungen, die zum größten Teil Diphenyl enthalten.
- 3) Mischungen aus chlorhaltigen Polyphenyl-Verbindungen, die zum größten Teil Terphenyl enthalten.

Als bevorzugte Substituenten werden ein oder mehrere geradkettige, verzweigte und ringförmige aliphatische Alkyl- oder Alkoxyreste angesehen, die 2 bis 6 C-Atome enthalten.

.4.

Im einzelnen seien folgende Verbindungen beispielsweise aufgeführt:

Mono-oxycyclohexyl-pentachlor-terphenyl  
Di-oxycyclohexyl-tetrachlor-terphenyl  
Mono-oxycyclohexyl-pentachlor-diphenyl  
Di-oxycyclohexyl-tetrachlor-diphenyl  
Tri-oxycyclohexyl-trichlor-diphenyl  
Mono-oxyisooctyl-pentachlor-diphenyl  
Di-oxyisooctyl-tetrachlor-diphenyl  
Tri-oxyisooctyl-trichlor-diphenyl  
Di-oxyisooctyl-pentachlor-diphenyl  
Tri-oxyisooctyl-tetrachlor-diphenyl  
Mono-methoxy-hexachlor-diphenyl  
Di-methoxy-pentachlor-diphenyl  
Mono-äthoxy-hexachlor-diphenyl  
Di-äthoxy-pentachlor-diphenyl  
Mono-äthyl-trichlor-diphenyl  
Mono-isopropyl-trichlor-diphenyl  
Trichlor-trioxycyclohexylbenzol  
Tetrachlor-dioxycyclohexylbenzol  
Pentachlor-mono-oxycyclohexylbenzol  
Trichlor-triäthoxybenzol  
Tetrachlor-diäthoxybenzol  
Pentachlor-monoäthoxybenzol  
Trichlor-trimethoxybenzol  
Tetrachlor-dimethoxybenzol  
Pentachlor-monomethoxybenzol  
Monoisobutoxyhexachlor-terphenyl

Bevorzugt seien die Monoäther-Verbindungen aus obiger Aufstellung erwähnt.

Ganz besonders bevorzugt sei erwähnt:

.5.

- 1) ca. 80 Teile Mono-oxyisooctyl-pentachlor-diphenyl und  
20 Teile Di-oxyisooctyl-tetrachlor-diphenyl
- 2) Mono-oxyisooctyl-pentachlor-diphenyl
- 3) Methoxy-hexachlor-diphenyl
- 4) Mono-isobutoxy-hexachlor-terphenyl

Die chlorierten aromatischen Verbindungen können nach den folgenden Verfahren beispielsweise hergestellt werden:

- a) Herstellung der Alkyl-substituierten chlorhaltigen Aromaten.

#### Herstellung von chlorhaltigem Äthyl-diphenyl

In ein Gemisch von 730 g (4,0 Mol) o-Äthyl-diphenyl und 3 g Eisenfeilspänen werden bei 30°C in einer abgedunkelten Rühr-apparatur 15 g Chlorwasserstoff geleitet. Darach werden bei 30°C 370 g (10,4 Mol) Chlor zur Absorption gebracht. Das Reak-tionsgemisch wird mit 500 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und der feste Eisenrückstand abfiltriert. Nach dem Eindampfen bleiben 1077 g eines Öls zurück. Das Öl wird 3 Stunden bei 140°C mit 50 calc. Soda gerührt. Das Salz wird abfiltriert und der Rückstand destilliert. Eingesetzt werden 1044 g. Alle über-gehenden Fraktionen werden vereinigt:

Menge: 1001 g

Siedepunkt: 130 bis 150°C/0,4 Torr

Von den vereinigten Fraktionen werden 954 g bei 80°C 1,5 Stunden mit einem Gemisch von 25 g Aluminiumoxid L und 1,5 g Tonsil 20 verrührt. Nach dem Filtrieren bleiben 863 g öliger Rückstand zurück.

.6.

Analyse: ( $C_{14}H_{12-11}Cl_{2-3}$ )  
 C 61,6      61,9  
 H 3,7      3,9  
 Cl 34,3    34,4

Dichte (20°C): 1,2723 g / cm<sup>3</sup>

$n_D^{20}$ : 1,6046

Viskosität (100°C): 2,92 c St

#### Zusammensetzung

nach MS und Chlor-  
analyse:

$C_{14}H_{12}Cl_2$	50 %
$C_{14}H_{11}Cl_3$	49 %
$C_{14}H_{10}Cl_4$	1 %

Die Herstellung des o-Äthyl-diphenyl erfolgt nach folgendem Beispiel:

Zu 5,23 kg (34 Mol) Diphenyl und 150 g (2,9 Gew.-%) Tonsil K 10 SF werden in einem 10-Liter-Rührautoklaven bei 200°C 560 g (20 Mol) Äthylen gepumpt. Nach 4 Stunden Reaktionszeit ist der Druck von 200 Atm. auf 170 Atm. gefallen. Das Reaktionsgemisch wird auf 80°C abgekühlt und in eine mit 5 Liter Toluol gefüllte Vorlage gedrückt. Danach wird der Kontakt abfiltriert. Das Gaschromatogramm des Reaktionsproduktes zeigt die folgende Zusammensetzung:

Diphenyl	44,2 %
o-Äthyl-diphenyl	25,1 %
m- und p-Äthyl-diphenyl	15,5 %
merhfache Substitutionsprodukte	15,2 %

-7.

Der Kontakt wird abfiltriert und das Toluol abdestilliert. Der Rückstand mit einem Gewicht von 5,46 kg wird einer fraktionierenden Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem Vorlauf von 2432,7 g, bestehend anfangs aus Diphenyl, später aus einem Gemisch von Diphenyl und o-Äthyl-diphenyl, geht reines o-Äthyl-diphenyl bei 92 bis 98°C und einem Druck von 0,7 bis 0,8 Torr über:

Menge: 745 g (99,7 %-ig)

Nach einer Zwischenfraktion von 193,5 g, bestehend aus einem Gemisch von o-, m- und p-Äthyl-diphenyl, geht eine Mischung von m- und p-Äthyl-diphenyl bei 115 bis 116°C und einem Druck von 1,5 bis 1,7 Torr über.

Menge: 780 g

Das Gaschromatogramm zeigt die folgenden Substanzen an:

o-Äthyl-diphenyl	0,15 %
m-Äthyl-diphenyl	71,30 %
p-Äthyl-diphenyl	26,7 %
nicht näher be-	
stimmte Produkte	1,9 %

Die zuletzt übergehende Fraktion enthält ein Gemisch von p-Äthyl- und Diäthyldiphenylen.

Herstellung von chlorhaltigem Propyl-diphenyl.

In 794 g (4,2 Mol) eines isomeren Isopropyldiphenyl-Gemisches der Zusammensetzung

Diphenyl	0,07 %
o-Isopropyl-diphenyl	66,6 %
m-Isopropyl-diphenyl	20,3 %
p-Isopropyl-diphenyl	11,6 %
höhere	1,4 %

Le A 16 524

- 7 -

-8.

und 3 g Eisenfeilspäne werden bei 30°C 10 g Chlorwasserstoff geleitet. Danach werden 370 g (10,6 Mol) Chlor bei 30°C zur Absorption gebracht. Das Gemisch wird mit 250 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und der feste Eisenniederschlag abfiltriert. Nach dem Eindampfen bleiben 1162 g Substanz zurück, die mit 50 g calc. Soda 3 Stunden bei 140°C gerührt werden. Das Salz wird anschließend abfiltriert.

Nach dem Vereinigen von gleichartig verlaufenden Ansätzen werden der Vorlauf und Nachlauf durch fraktionierende Destillation herausgeschnitten:

Destillationsansatz:	5566 g
Menge der Mittelfraktion:	4155 g
Siedepunkt:	129 bis 42 / 0,4 bis 0,6 Torr

Die Mittelfraktion wird 1,5 Stunden mit 109 g Aluminiumoxid L und 6,5 g Tonsil 20 bei 80°C gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Kontaktes bleiben 3742 g Filtrat übrig.

Chlorgehalt:	34,4 %
Dichte (20°C):	1,1847 g/cm <sup>3</sup>
$n_D^{20}$ :	1,5978
Viskosität (100°C):	3,92 c St
Produkte nach GC/MS-Kopplung:	weitgehend C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub>

Die Herstellung des Isopropyl-diphenyl-Gemisches erfolgt nach folgendem Beispiel:

Bei 140°C werden in einem 10 Liter-Rührautoklaven zu 5,23 kg 34 Mol) Diphenyl und 100 g Tonsil K 10 SF (2,9 Gew.-%) 840 g (20 Mol) Propylen gepumpt. Der Druck fällt nach 50 Minuten bei dieser Temperatur von 21 Atm. auf 0 Atm. ab. Danach wird das Reaktionsprodukt über ein beheiztes Steigrohr bei 80°C in eine mit 5 l Toluol beschickte Vorlage gedrückt. Das Gaschromatogramm

-9.

des Reaktionsproduktes zeigt die folgende Zusammensetzung:

Diphenyl	61,0 %
o-Isopropyl-diphenyl	19,1 %
m-Isopropyl-diphenyl	3,5 %
p-Isopropyl-diphenyl	8,1 %
nicht näher bestimmte Produkte	7,4 %

Die Bleicherde wird abfiltriert und das Reaktionsprodukt nach dem Abdampfen des Toluols fraktionierend destilliert. Nach dem Vorlauf von Diphenyl mit 3030 g geht als nächste Fraktion o-Isopropyl-diphenyl über:

Menge: 847,4 g

Siedepunkt: 92 bis 94°C/0,6 bis 0,9 Torr

Reinheit nach GC: 99 %

Nach einer kurzen Zwischenfraktion von 91,8 g geht ein Gemisch von m- und p-Isopropyl-diphenyl über:

Menge: 477,4 g

Siedepunkt: 122 bis 26 / 1,8 bis 1,9 Torr

Reinheit nach GC: 95 %

Die anschließend übergehende Fraktion mit 383 g enthält zu 84 % p-Isopropyl-diphenyl und zu 16 % höher alkylierte Diphenyle.

b)

Analog der deutschen Patentschrift 865 061 können die alkoxylierten Verbindungen wie folgt hergestellt werden:

Man geht z.B. aus von einem hydroxylgruppenhaltigen chlorierten Diphenyl, welches wie folgt erhalten wurde:

Le A 16 524

- 9 -

- 10 -

1200 g eines chlorierten Diphenyls vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}\text{C}$  (etwa 63 % Chlorgehalt) werden im Autoklaven mit 1200 ccm Methanol und 500 g Ätznatron 8 bis 10 Stunden bei  $140$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  verrührt. Nach dem Abkühlen wird die methylalkoholische Lösung zwecks Entfernung des Alkohols mit Dampf abgetrieben und aus der so erhaltenen wässrigalkalischen Lösung die Oxyverbindung mit Mineralsäuren gefällt. Diese stellt nach dem Trocknen ein springhartes, alkalilösliches Harz dar, das durch Destillation gereinigt werden kann (Siedepunkt  $240$  bis  $270^{\circ}\text{C}/5\text{ mm}$ ). Dieses Produkt löst man in der erforderlichen Menge Ätznatron (durch Titration mit Phenolphthalein bestimmt) unter Zusatz der gleichen Menge eines etwa 90 bis 95 %-igen Methanols, drückt im Autoklaven etwas mehr als die berechnete Menge Chlormethyl darauf und läßt 4 bis 6 Stunden bei  $120$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  rühren. Das wässrige Methanol, in dem das Harz schwer löslich ist, wird abgegossen und das Harz nach dem Auswaschen des entstandenen Salzes destilliert (Siedepunkt  $240$  bis  $270^{\circ}\text{C}/5\text{ mm}$ ). Das Harz ist in dem gebräuchlichen Lösungsmittel außer den niederen Alkoholen löslich und mit den gebräuchlichen Weichmachern und Filmbildnern, wie Nitrocellulose, Celluloseestern organischer Säuren, Polyvinylestern oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten sowie Modifizierungsprodukten derselben, weitgehend kombinierbar. Sein Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow liegt zwischen  $65$  und  $70^{\circ}\text{C}$ .

Wie die aus dem Handel zurückgezogenen chlorierten Polyphenylverbindungen können die aufgeführten Verbindungen Polymeren zugesetzt werden, denen sie gute Eigenschaften verleihen.

Als Polymere seien folgende Harze beispielsweise aufgeführt: Phenolharze (z.B. Resol, Resit, Novolake), Harnstoffharze, Triacinarharze, Urethanharze, Melaminharze, Sulfonamidharze, Benzolkohlenwasserstoffharze, Aldehydharze, Ketonharze, Ketonformaldehydharze, Polyesterharze, ölmodifizierte Polyesterharze, modifizierte Alkydharze (z.B. mit Styrol, Siliconharz, Epoxyharz, Acrylharz), Polyurethane, Epoxydharze, Epoxydharzester, Polychloropren,

49.  
Nitrilkautschuk, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat und -acetobutytrat, Nitrocellulose, Celluloseäther (Äthylcellulose), Polysulfid, Polysulfonharze, chlorsulfoniertes Polyäthylen, chloriertes Polyäthylen, chloriertes Polypropylen, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid-/Vinylacetat-Mischpolymerisate, Polyvinylacetat, Polyvinylester der Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure, Vinylisobutyläther-Vinylchlorid-Mischpolymerisat, Polyacrylate und Polymethacrylate, Polystyrol, Chlorkautschuk, Cyclokautschuk, Styrol-Butadien-Mischpolymerisate, Butadien-Vinyltoluol-Mischpolymerisate, Acryl-Styrolmischpolymerisate, Polyvinylidenchlorid-Mischpolymerisate, Äthylenvinylacetat-Mischpolymerisate, Kohlenwasserstoffharze, Cumaron- und Indenharze; Kolophonium und modifiziertes Kolophonium sowie deren Ester.

Alle diese Produkte sind aufgeführt in dem Buch Lackkunstharze von Hans Wagner und Hans-Friedrich Sarx, 5. Auflage, erschienen im Karl-Hansa-Verlag, München, 1971.

Das Mischverhältnis der chlorhaltigen Benzol- und Polyphenylverbindungen zu den Polymeren kann im weiten Rahmen variiert werden, ohne kritisch zu sein. Bevorzugt beträgt es 5 bis 100 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymeres.

Die Mischung der beiden Komponenten erfolgt beispielsweise, indem man das Polymere und die chlorhaltige Benzol- bzw. Polyphenylverbindung gemeinsam in einem Lösungsmittel wie Xylol oder anderen Benzolhomologen oder in Estern, Ketonen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder in Gemischen davon löst und/oder durch Erwärmen der Mischung unter Rühren bis zur Bildung einer homogenen Schmelze. Gegebenenfalls können weitere Harze, Wachse (z.B. Paraffin oder mikrokristalline Wachse) Pigment-Füllstoff-Gemisch sowie Alterungsschutzmittel in üblicher Weise zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in der Kunststoff-, Lack- und Klebstoffherstellung beispielsweise als Substitutionsprodukte für die bisher eingesetzten chlorierten Polyphenyl-Verbindungen

. A2 .

Anwendung finden, wobei die Anwendung als Weichmacher und Zusatzharz im Vordergrund steht. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist der Einsatz der chlorhaltigen Benzol- bzw. Polyphenylverbindungen als Wärmeübertragungsmittel, Hydraulikflüssigkeit sowie Schmier- und Schneidöle.

Im folgenden seien einige Beispiele für die Anwendung aufgeführt:

- 1) Beispiele für die Anwendung als Klebemittel bzw. Beschichtungsstoffe in Mischung mit Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat.

Besonders günstige Resultate erhält man bei Verwendung von Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten, wie sie in der Deutschen Offenlegungsschrift 1 495 660 sowie in den US-Patentschriften 2 200 429 und 2 703 794 beschrieben sind, vornehmlich mit Polymerisaten, die einen Vinylacetatgehalt von 10 bis 70 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 bis 45 Gewichtsprozent aufweisen und unter diesen wiederum solche mit einem Schmelzindex von 0,1 bis 600, vorzugsweise 1 bis 400, gemessen nach ASTM D 1238, Bedingung E.

Solche Klebemittel zeichnen sich durch hervorragende Kälteflexibilität und hervorragende Adhäsion an den verschiedensten Werkstoffen aus. Sie können beispielsweise in der Papier- und Möbelindustrie zur Herstellung von Selbstklebebändern mit langer Oberflächenklebrigkeit des Filmes, in der Textilindustrie für Teppichrückseitenbeschichtung, unter anderem zur Herstellung selbstklebender Teppichfliesen, in der Möbelindustrie zum Umleimen von Holzplatten mit Kantenfurnieren, in der Verpackungsindustrie zur Herstellung von Beschichtungsmassen mit Kälteflexibilität und in der Buchbinderei zum Binden von Büchern eingesetzt werden.

- a) Die Herstellung der Klebemittel bzw. Beschichtungsstoffe erfolgt z.B. nach folgender Rezeptur:

Le A 16 524

- 12 -

- 73 -

Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat <sup>1)</sup>	100 Gewichtsteile
modifiziertes Kolophonium <sup>2)</sup>	75 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther <sup>3)</sup>	25 Gewichtsteile
Alterungsschutzmittel <sup>4)</sup>	1 Gewichtsteil

1) Mit einem Vinylacetat-Gehalt von 45 % und einem Schmelzindex von 25 gemessen nach ASTM D 1238, Bedingung E.

2) Pentaerythritester des hydrierten Kolophoniums

3) Ein Gemisch aus Mono- und Di-iso-octyläther des Chlordiphenyl mit 80 % Anteil Mono- und 20 % Anteil Diäther und einem durchschnittlichen Chlorgehalt von ca. 33 %.

4) 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol).

Zunächst wurde das Kolophonium und der Weichmacher bei 150°C in einem Schmelzkessel geschmolzen. Anschließend wurde das Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat zugegeben und die Schmelze unter Rühren homogenisiert. Die erhaltene Schmelze wurde bei 150°C unter Verwendung eines Rakels auf eine 15 mm breite, 50 µm dicke Polyesterfolie mit einer Schichtdicke von 100 µm aufgetragen. Die Haftfestigkeit an Stahl wurde nach DIN 40633 bestimmt. Es wurden Haftfestigkeitswerte von 1300 p/cm erreicht.

b) Die Herstellung der Klebemittel bzw. Beschichtungsstoffe kann auch nach folgendem Beispiel erfolgen:

Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat <sup>1)</sup>	100 Gewichtsteile
modifiziertes Kolophonium <sup>2)</sup>	90 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther <sup>3)</sup>	10 Gewichtsteile
Kreide	100 Gewichtsteile

. 14 .

- 1) Mit einem Vinylacetatgehalt von 28 % und einem Schmelzindex von 15, gemessen nach ASTM D 1238, Bedingung E.
- 2) Pentaerythritester des dimerisierten Kolophoniums
- 3) wie unter a)

Diese Mischung wurde im Knetter bei 180°C geschmolzen und homogenisiert. Die erhaltene Schmelze wurde bei 180°C mittels eines Zahnziehpachtels auf einen 20 mm breiten, 100 mm langen und 5 mm großen Fläche aufgetragen. Anschließend wurde ein Polyester-Kantenfurnier aufgelegt und verpreßt. Von den so hergestellten Klebungen wurde die Kältefestigkeit bis -40°C bestimmt. Die Klebungen zeichnen sich durch gute Kältefestigkeit aus.

c) Ein weiteres Beispiel ist die Mischung

Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat <sup>1)</sup>	100 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther <sup>2)</sup>	100 Gewichtsteile

- 1) Mit einem Vinylacetatgehalt von 33 % und einem Schmelzindex von 25, gemessen nach ASTM D 1238, Bedingung E.
- 2) wie unter a)

Die Komponenten werden bei 180°C im Knetter geschmolzen und homogenisiert. Die erhaltene Schmelze wurde unter Verwendung eines Rakels auf die Rückseite eines Teppichs aufgetragen. Die so erhaltenen Teppiche zeichnen sich durch gute Rutschfestigkeit und hohe Flexibilität aus.

d) Ein Beispiel für die Anwendung auf Papier ist die Mischung

Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat <sup>1)</sup>	100 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther <sup>2)</sup>	20 Gewichtsteile
Wachs <sup>3)</sup>	300 Gewichtsteile

- 15 -

1) + 2) wie unter c)

3) Hartparaffin mit einem Schmelzpunkt von 55°C

Zur Herstellung der Klebemittel werden die Komponenten in einem Schmelzkessel bei 150°C geschmolzen und homogenisiert. Die erhaltenen Schmelzen werden auf Papier aufgezogen. Die so erhaltenen Beschichtungen sind siegelfähig und zeichnen sich durch hohe Haftfestigkeit aus.

## 2) Beispiele für die Anwendung als Anstrichmittel

Anstrichmittel, die die erfindungsgemäßen Weichmacher enthalten, bestehen aus den unter 4. genannten Polymeren, vorzugsweise solchen, die physikalisch trocknende Bindemittel darstellen sowie aus Alkydharzen. Die Kombination mit physikalisch trocknenden Polymeren dient dem Zweck, die Beständigkeit gegen chemische Einflüsse beizubehalten und ausreichende Dehnfähigkeit der Anstrichfilme zu gewährleisten. Sie finden z.B. Anwendung in Anstrichen von Stahlbauwerken, Schiffen, Unterwasseranstriche auf Stahl, für Anstriche von Beton und Estrich z.B. in Schwimmbädern, Fußböden und anderen. An Alkyldharzanstrichen wirkt ein Zusatz verbessernd auf Haftung, Verlauf und Dehnbarkeit sowie auf die Wasserbeständigkeit. Anwendungen sind z.B. Malerlacke, Heizkörperlacke und Korrosionsschutzgrundierungen.

## a) Beispiel Alkydharzlack

styrolisiertes Alkydharz <sup>1)</sup>	43 %-ig in Xylol	112 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther <sup>2)</sup>		25 Gewichtsteile
Ketonharz <sup>3)</sup>		5 Gewichtsteile
Hautverhinderungsmittel <sup>4)</sup>		2 Gewichtsteile
Alkyldaromatengemisch <sup>5)</sup>		14 Gewichtsteile
Butylacetat		5 Gewichtsteile

Äthylglykol	- 16 -	5 Gewichtsteile
Co/Pb/Mn Octoat, 33 %-ig in Xylol <sup>6)</sup>		2 Gewichtsteile
Aluminiumbronze <sup>7)</sup>		7 Gewichtsteile

- 1) Alkydal V 10, 43 %-ig in Xylol: Leinöl / Ricinen-Alkyldharz, Ölgehalt 35 %, Phthalsäureanhydridgehalt 26 %, styrolmodifiziert.
- 2) wie Beispiel 1a)
- 3) Kondensationsprodukt aus Cyclohexanon und Formaldehyd
- 4) Methyl-Äthyl-ketoxim
- 5) Shellsol A: Gemisch aus alkylsubstituierten Benzolderivaten
- 6) Soligen-Marken
- 7) Stapa 2 NL: Aluminiumbronzepaste bestehend aus 65 % Alu-Bronze mit Teilchengröße 20 µm (nach DIN 4190) und 35 % Testbenzin,

Diese Mischung wird in einem Schnellrührer homogenisiert und auf ein dekapiertes Blech aufgetragen. Die so erhaltene Beschichtung besitzt sowohl vor als auch nach einer Alterung von 24 h bei 50°C eine Erichsentiefung (DIN 53156) von 9,6 mm.

b) Beispiel mit Vinylchlorid / Vinylacetat-Mischpolymerisat

VC/VA-Mischpolymerisat <sup>1)</sup>	22 Gewichtsteile
Methylisobutylglykol	52 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther <sup>2)</sup>	4 Gewichtsteile
Titandioxid Rutil <sup>3)</sup>	20 Gewichtsteile
Schwerspat	60 Gewichtsteile

.47.

- 1) Copolymerisat aus 86 % Vinylchlorid und 14 % Vinylacetat
- 2) wie unter 1a)
- 3) Ein mit Zinkoxid stabilisiertes, mit Al- und Si-Verbindungen nachbehandeltes Titandioxid

Diese Mischung wird auf einer Trichtermühle angerieben und auf ein dekapiertes Stahlblech aufgetragen. Die Erichsentiefung (DIN 53156) nach Alterung von 24 h 50°C beträgt 1 mm, die Neigung zur Blasenbildung ist gering.

c) Beispiel mit Chlorkautschuk

Chlorkautschuk Viskositätsstufe 10 <sup>1)</sup>	100 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther	50 Gewichtsteile
Xylol	203 Gewichtsteile
Ketonharz <sup>3)</sup>	8 Gewichtsteile
Äthylglykolacetat	25 Gewichtsteile
Titandioxid Rutil <sup>4)</sup>	100 Gewichtsteile
modifiziertes Montmorillonit <sup>5)</sup> , 10 %-ig in Xylol	13 Gewichtsteile

- 1) Chloriertes Polyisopren mit ca. 67 % Cl und einem mittleren Molgewicht von ca. 35 000, Viskosität einer 20 %-igen Lösung in Toluol 8,5 bis 10 cP.
- 2) wie unter 1a)
- 3) wie unter 2a)
- 4) wie unter 2b)

- 17 -

- 5) Mit Alkyl-substituierten Ammonium umgesetztes Montmorillonit.

Diese Mischung wird unter einem Labordissolver (Umfangsgeschwindigkeit 13 m/sec) gut dispergiert, u.U. unter Weglassung eines Teiles der Lösungsmittel, der dann nach erfolgter Dispergierung nachträglich zugesetzt wird. Die Erichsentiefung nach Alterung von 24 h bei 50°C beträgt 1 mm, die Neigung zur Blasenbildung bei Wasserbeanspruchung ist äußerst gering.

d) Beispiel mit Cyclokautschuk

Cyclokautschuk <sup>1)</sup>	100 Gewichtsteile
Chlordiphenyläther <sup>2)</sup>	30 Gewichtsteile
Titandioxid Rutil <sup>3)</sup>	30 Gewichtsteile
Lackbenzin <sup>4)</sup>	200 Gewichtsteile

1) In phenolischer Lösung cyclisierter Polyisopren- oder Naturkautschuk

2) wie unter 1a)

3) wie unter 2b)

4) Aliphatische Fraktion der Erdöldestillation bzw. mit Siedebereich 140°C bis 200°C mit einem Aromatenanteil von maximal 15 %.

Diese Mischung wird auf einer Labordreiwalze zweimal abgerieben, u.U. unter Weglassung eines Teiles des Lösungsmittels, der nach Anreiben zugegeben wird. Die Erichsentiefung (1 mm nach Alterung über 24 h bei 50°C) und die Neigung zur Blasenbildung bei Wasserbeanspruchung entspricht den Werten, die man bei Verwendung von chloriertem Diphenyl enthält.

## e) Weiteres Beispiel mit Chlorkautschuk

Chlorkautschuk Viskositätsstufe 10 <sup>1)</sup>	100 Gewichtsteile
Alkyliertes Chlordiphenyl <sup>2)</sup>	20 Gewichtsteile
Alkoxyliertes Chlorterphenyl <sup>3)</sup>	30 Gewichtsteile
Xylol	200 Gewichtsteile
Äthylglykolacetat	25 Gewichtsteile
Titandioxid Rutil	100 Gewichtsteile
modifiziertes Montmorillonit, 10 %-ig in Xylol	13 Gewichtsteile

1) Chloriertes Polyisopren wie unter 2c)

2) Isopropyliertes Chlordiphenyl mit einem Isopropylrest, einem Chlorgehalt von ca. 32 % und einer Viskosität von 1200 mPa·s, gemessen bei 20°C im Rotovisko mit einem Geschwindigkeitsgefälle von 16,3 s<sup>-1</sup>.

3) Mischung aus Mono-, Di- und Triisobutyläther mit einem Erweichungspunkt von 63°C, gemessen nach DIN 53180 und einem Chlorgehalt von ca. 33 % und einem mittleren Molgewicht von 540.

Im Vergleich zu einer Mischung aus 20 Gewichtsteilen Poly-chlor-diphenyl und 30 Gewichtsteilen Polychlorterphenyl (Clophen-Harz W) ergibt diese Weichmacher / Harz-Kombination gleiche Werte in der Dehnfähigkeit, Haftfestigkeit, Kreidungsbeständigkeit sowie Gilbungsbeständigkeit der Anstriche.

## f) Beispiel mit einem Ölmodifizierten Polyurethan

Ölmodifiziertes Polyurethan <sup>1)</sup>	100,0 Gewichtsteile
Alkoxyliertes Chlorterphenyl <sup>2)</sup>	10,0 Gewichtsteile
Xylol	6,0 Gewichtsteile

- do. -

Butanol	10,0 Gewichtsteile
Co-Octoat <sup>3)</sup>	0,5 Gewichtsteile
Mn-Octoat <sup>3)</sup>	0,5 Gewichtsteile
Hautverhinderungsmittel <sup>4)</sup>	3,0 Gewichtsteile
Aluminiumbronze <sup>5)</sup>	30,0 Gewichtsteile

1) Desmalkyd RS 165: Ölmodifiziertes Polyurethan auf Basis Rizinen / Sojaöl, Ölgehalt ca. 65 %.

2) wie unter 2b)

3) Soligen-Marken

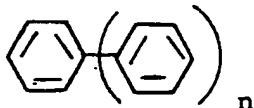
4) wie unter 2a)

5) wie unter 2a)

Dieses Harz ergibt im Vergleich zu Polychlorterphenyl (Clophen-Harz W) Anstriche mit gleicher Dehnbarkeit, gleicher Haftung auf Eisen, gleiche Kreidungsbeständigkeit sowie gleiche Beständigkeit gegen Salznebel (Aerosoltest).

Patentansprüche:

- 1) Mischungen aus Polymeren und chlorierten, Alkyl- und/oder Alkoxygruppen aufweisenden Phenylverbindung, des Grundkörpers



in dem

n die Zahlen 0 bis 4 bedeutet.

- 2) Mischungen gemäß Anspruch 1, in denen der Phenylgrundkörper 1 bis 12 Chloratome aufweist.
- 3) Mischungen gemäß Anspruch 1, in denen der Phenylgrundkörper 1 bis 4 Alkyl- und/oder Alkoxygruppen aufweist.
- 4) Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Alkyl- und/oder Alkoxygruppen 1 bis 8 C-Atome aufweisen.
- 5) Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Alkyl- und/oder Alkoxygruppen 2 bis 6 C-Atome aufweisen.
- 6) Mischungen aus Polymeren und chlorierten Alkyl- und/oder Alkoxygruppen aufweisenden Phenylverbindungen gemäß Ansprüchen 1 bis 5, wobei pro 100 Gewichtsteile Polymere 5 bis 100 Gewichtsteile Phenylverbindungen vorhanden sind.
- 7) Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polymeren und chlorierten Alkyl- und/oder Alkoxygruppen enthaltenden Phenylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten in einem Lösungsmittel löst und/oder durch Erwärmen bis zur Bildung einer homogenen Schmelze rührt.

.dd.

- 8) Verwendung der Mischungen aus Polymeren und chlorierten Alkyl- und/oder Alkoxygruppen enthaltenden Phenylverbindungen in der Kunststoff-, Lack- und/oder Klebstoffherstellung.